

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-044969

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

---

(51)Int.Cl. 603G 9/087  
603G 9/09  
603G 9/08

---

(21)Application number : 09-201621

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 28.07.1997

(72)Inventor : MATSUOKA HIROTAKA  
RI TEIGEN  
SUZUKI ISAMU

---

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND MANUFACTURE THEREOF, AND METHOD FOR FORMING IMAGE WITH USE OF THE SAME TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner with high developing property and transferring performance, excellent offset resistance even in an oil-less fixing method, and obtaining an excellent OHP transmission image.

SOLUTION: In this electrophotographic toner manufactured by the manufacturing method including the processing stage preparing an oil phase component by dissolving or dispersing at least, a binding resin, colorant and a releasing agent, in an organic solvent dissolving the binding resin, and a processing stage dispersing the oil phase component in a water-based medium to granulate it, the binding resin contains a non-linear state resin, and the releasing agent has the heat absorption starting temp. by a DSC(differential scanning calorimeter) of 40° C or above and a melting point of 120° C or below.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-44969

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 3 1

9/09

3 6 1

9/08

3 6 5

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願平9-201621

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月28日

(72) 発明者 松岡 弘高

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 李 廷原

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 鈴木 勇

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー及びその製造方法並びにそのトナーを使用する画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 現像性及び転写性に優れ、オイルレス定着システムにおいても耐オフセット性が良好で、かつカラーの画像品位が高く、OHP透過画像の良好なトナーを提供すること。

【解決手段】 結着樹脂を溶解する有機溶媒中に、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び離型剤を溶解ないし分散させて油相成分を調製する工程と、該油相成分を水性媒体中に分散させて造粒する工程を含む製造方法によって製造される電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂が非線状樹脂を含有してなり、かつ該離型剤が、DSCによる吸熱開始温度が40℃以上であり、融点が120℃以下である離型剤を用いる。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂を溶解する有機溶媒中に、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び離型剤を溶解ないし分散させて油相成分を調製する工程と、該油相成分を水性媒体中に分散させて造粒する工程を含む製造方法によって製造される電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂が非線状樹脂を含有してなり、かつ該離型剤が、DSCによる吸熱開始温度が40℃以上であり、融点が120℃以下であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 結着樹脂がポリエステルであることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 結着樹脂が、Mwで2000から50000の分子量を持つ線状ポリエステルと、非線状ポリエステルの混合物であることを特徴とする、請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 線状ポリエステル及び非線状ポリエステルのT<sub>g</sub>が40℃ないし80℃であり、かつ該線状ポリエステルと、非線状ポリエステルのT<sub>g</sub>の差が20℃以下であることを特徴とする、請求項3に記載の電子写真 \*

$$MLS2 = [ (トナー粒子の絶対最大径)^2 / (トナー粒子の投影面積) ] \\ \times \pi \times (1/4) \times 100 \dots \dots (1)$$

【請求項9】 トナー100重量部に対し、離型剤が1ないし50重量部含有されていることを特徴とする、請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項10】 離型剤の平均分散径が3μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項11】 離型剤が、石油ワックス、合成ワックス及び天然ワックスの群の中から選ばれるワックスであることを特徴とする、請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項12】 トナーがカラートナーであることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項13】 結着樹脂を溶解する有機溶媒中に、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び離型剤を溶解ないし分散させて油相成分を調製する工程と、該油相成分を水性媒体中に分散させて造粒する工程を含む電子写真用トナーの製造方法において、該結着樹脂が非線状樹脂を含有してなり、かつ該離型剤が、DSCによる吸熱開始温度が40℃以上であり、融点が120℃以下であることを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【請求項14】 像担持体上に潜像を形成する工程、該潜像を現像剤を用いて現像する工程、形成されたトナー像を転写体上に転写する工程を含む画像形成方法において、該現像剤が請求項1ないし12のいずれか1に記載の電子写真用トナーを含むことを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、静電写真プロセス

\* 用トナー。

【請求項5】 線状ポリエステル及び非線状ポリエステルの軟化点が90℃ないし120℃であり、かつ該線状ポリエステルと、非線状ポリエステルの軟化点の差が20℃以下であることを特徴とする、請求項3に記載の電子写真用トナー。

【請求項6】 ポリエステルの酸価と水酸基価の合計が5ないし100であることを特徴とした請求項2に記載の電子写真用トナー。

【請求項7】 結着樹脂を溶解する有機溶媒に分散させる離型剤が、有機溶剤中で離型剤を微細化することにより作製されたものであり、かつ油相中の離型剤の平均の粒子径が3μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー

【請求項8】 次式(1)で示されるトナーの形状係数MLS2が100ないし140の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【数1】

等において用いる電子写真用トナー及びその製造方法並びにそのトナーを用いる画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真法は米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報(米国特許第3,666,363号明細書)等に記載されているように、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用した感光体層に種々の手段を用い電気的な潜像を形成する露光工程、トナーを用いて現像する工程、トナーを紙等の記録材に転写する工程、該トナー画像を加熱、圧力、熱圧あるいは溶剤蒸気などにより記録材に定着する工程、感光体層に残存したトナーを除去する工程といった基本工程から成り立っている。最近、電子写真法を用いた複写機あるいはプリンターを、安価にかつ小型にしたいといった要求が高まりつつあるが、このような複写機あるいはプリンターを設計する上で、いかに低消費電力でトナーを定着させるかということと同時に、定着方式を簡素化することが重要である。トナーを紙に熔融定着させる手段としては、現在熱ロールによる定着法が最も一般的に用いられている。

【0003】 モノクロの複写機あるいはプリンターの機械では、熱ロールにオイル供給の必要のないシステム

(以下オイルレス定着と呼ぶ)が一般的であるが、カラートナーにおいては、未だロールへのオフセットを防止する目的で、オイルを供給する手段が必須であり、これらが小型で安価なシステムを設計する上での阻害因子となっている。この理由は、カラートナーの中でとりわけ、シアン、イエロー、マゼンタトナーを用い、鮮明なカラーの多色像を得る必要があるフルカラーのシステム

(3)

3

では、それぞれのトナー層を十分に熱溶解させる必要があり、このため熱ロールの定着温度を、通常、紙に定着させる温度以上に充分に上昇させなければならないからである。

【0004】さらにまた、電子写真の分野に使用される静電現像用トナーとしては、定着時にシャープにメルトし、画像表面が平滑になる樹脂として、低分子量化しても充分な可とう性を有するポリエステルがよく用いられる。しかしながら、こうした内部凝集力が弱い、カラートナー用のポリエステル樹脂は、熔融時にロールから剥離しづらく、ポリエステル樹脂を用いたカラートナーで、オイル塗布の必要無い定着方式は困難であった。こうした課題に対し、例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭56-87051号公報、特開昭63-188158号公報のように、ワックスのごとき離形剤を添加したトナーを用い、ロールからの剥離をしやすいといったアプローチがあり広く検討されている。しかしながら離形剤を内添したトナーは、ロール剥離性の点で、有る程度の成功を収めているが、必ずしもすべてのトナー特性で満足いくものではなかった。例えばトナーの一般的な製造法である混練粉碎法のトナーは、トナーの粉体流動性や熱的凝集性が、離型剤をわずか1~3重量%添加することで悪化してしまう。その理由は、離型剤が、粉碎の破断面であるトナー表面に顔料と共に高濃度で露出してしまい、さらにまた、生産工程において粉碎装置あるいは分級装置中での粒子相互の衝突や装置壁面との摩擦熱により表面離型剤は一部溶解して広がり、さらにトナー表面を覆ってしまうからである。通常、1~10重量%の離型剤を添加した混練粉碎型トナーの表面離型剤の存在割合は、30~50重量%程度であり、これらが使用時にブロッキング現象を起こしたり、さらには感光体表面やキャリア表面を汚染したりして、現像特性の変動が引き起こされてしまうといった課題があった。

【0005】さらにまた、感光体や中間転写体との付着力が増大してしまい、トナーの転写効率が低いといった問題もあり、多重転写を必要とするカラー画像作成時には、画像乱れが発生するといった問題もあった。加えて、良好なOHPトランスペアレncyカラー画像を得たいといった要求に対しても、離型剤を含んだカラートナーの中には熔融混練工程で、充分なシェアがかからず、離型剤の分散不良に起因したOHP画像のくすみ、暗さが問題になる場合があった。こうした混練粉碎法により生成されたトナーの諸問題を克服し、カラー画像とOHP透明性に優れ、同時に耐高温オフセット性を示すトナー及び新規なトナー製法が待望されている。

【0006】具体的には特開昭50-120632号公報、特開昭63-25664号公報、特開平5-127422号公報、特開平8-179556号公報記載のよ

4

うに、トナー成分を溶解した油相液を、水溶性樹脂を含む水相中で粒子化し、溶媒除去後粉体化する、所謂液中乾燥方法が提案されている。液中乾燥方法によるトナー化は、特公昭36-10231号公報記載のような、トナー用結着樹脂となるべき樹脂の重合性単量体組成が、スチレンおよびその誘導体、 $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類を代表例とする、溶液重合が可能な重合性単量体に限られてしまう懸濁重合であるのに対し、前述したように、カラートナーにおいて必要とされるポリエステルをトナー用樹脂として使用出来るので都合良い。特開平7-152202号公報にはポリエステルを溶解させた後、無機分散剤を含む水相中で粒子化する方法等が提案されている。また特開平7-168395号公報あるいは特開平7-271099号公報には、使用する無機分散剤として、粒径が0.7~5 $\mu$ mのリン酸三カルシウム及びヒドロキシアパタイトが提案されている。

【0007】しかしながらこれら提案には、トナー組成にワックスのごとき離形剤を添加し、上述したオイルレス定着性と現像性、転写性を高いレベルで両立させるために、ポリエステル樹脂の化学構造、形態を規定するといった新規な発明の記載は一切無い。さらにまた、近年、カラー画像の定着技術においても、熱定着ロールを従来のシリコンロールの如きソフトロールから、テフロンロールのようなハードロールに対しても、充分なオイルレス定着性を保証したいといった要求がある。このため、トナー粒子中に多量の低軟化点ワックスを含有せしめる必要があるが、前述の提案に記載のトナー用樹脂と低軟化点ワックスを併用すると、とりわけ材料硬度の高いロールに対し、耐オフセット性が充分満足できない場合があった。さらにまた低軟化点ワックスのトナー粒子表面への滲みだしに起因すると思われる現像性の経時的劣化がどうしても避けられず、実用に耐えるには不十分であることが解った。

【0008】従って、液中乾燥法を用いて作製したトナー、特にカラートナーにおいて、現像性と定着性の両者に起因する上記問題を良好に解決したトナーが待望されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする第一の課題は、上記した問題点あるいは不都合点をもたらすことなく、小型で安価な複写機あるいはプリンターを設計するに利点となる、定着システムにオイルを供給する必要がない新規なトナーを提供することにある。本発明が解決しようとする第二の課題は、離型剤を用いたトナーの現像性及び転写性が良好な新規なトナーを提供することにある。本発明が解決しようとする第三の課題は、カラーの画像品位が高く、OHP透過画像の良好な新規なトナーを提供することにある。

【0010】

50

(4)

5

【課題を解決するための手段】これらの課題に対して我々は鋭意検討した結果、以下のトナーを用いると、上記した問題点あるいは不都合点をもたらすことなく課題を解決することを見だし発明の完成にいたった。すなわち、本発明は、少なくとも樹脂、着色剤、離型剤を含むトナー成分を有機溶剤中に溶解あるいは分散した油相を、水相中で懸濁造粒して得たトナーにおいて、離型剤はDSCによる吸熱開始温度が40℃以上で融点が120℃以下であり、かつ結着樹脂の一部が非線状樹脂を用いることを特徴としたトナーに関する。特に本発明は、結着樹脂の一部あるいは全てが、多価アルコールと多価カルボン酸からなるポリエステルであり、Mwで2000から50000の分子量を持つ線状ポリエステルと、非線状ポリエステルの混合物であり、線状ポリエステル及び非線状ポリエステルのTgが40℃以上、80℃以下であり、該線状ポリエステルと、非線状ポリエステルのTgの差が20℃以下であり、線状ポリエステル及び非線状ポリエステルの軟化点が90℃以上、120℃以下であり、線状ポリエステルと、線状ポリエステルの軟化点の差が20℃以下であることを特徴とするトナーに関する。

【0011】更にまた本発明は、離型剤が有機溶剤中で離型剤を微細化することで作製されたものであり、該油相中の離型剤の平均の粒子径が3μm以下であることを特徴とするトナーに関する。以下詳細に説明する。本発明のトナー粒子は、結着樹脂、着色剤、離型剤を含有しており、特に、結着樹脂が多価アルコールと多価カルボン酸からなるポリエステル樹脂であってかつ、Mwで2000から50000の分子量の線状ポリエステル樹脂と、架橋ポリエステル樹脂のごとき非線状ポリエステルとの混合物である場合には、耐高温オフセット性の向上、摩擦帯電、現像特性の向上が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる線状樹脂とは、実質的に架橋点をもたない直鎖構造を有する樹脂を意味し、また非線状樹脂とは、架橋構造を有する樹脂を意味する。本発明において用いられる線状樹脂及び非線状樹脂とは、例えば以下のようなものが用いられる。具体的にはポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。特にポリエステル樹脂が好ましく用いられる。

【0013】本発明において用いられる結着樹脂の一例であるポリエステルは、その構成モノマーが直鎖状のジカルボン酸及び／または未官能性の側鎖を持つジカルボン酸からなる構造を持つポリエステルであるが、樹脂の一部に三価以上単量体やその他架橋剤を構成モノマーにもつ三次元架橋を行った非線状ポリエステルのブレンドする。一般に、架橋型非線状ポリエステルは、高温側

6

て三価以上の単量体を用いて架橋密度を上げすぎるとポリエステルの弾性が大きくなるとともに、熔融速度が低下するために定着面の平滑性、光沢性が損なわれる。しかしながらこれを適量線状ポリエステルにブレンドすることにより、定着画像の平滑性、光沢性が実質上損なわれない程度に熔融速度の低下を抑えることが可能であることが解った。

【0014】非線状ポリエステルのブレンドすると、前述のようにホットオフセットが低減されるが、その量が増加すると同時に定着時の光沢性が悪くなる。しかしながら線状ポリエステルと非線状ポリエステルのブレンドする際、それぞれの比率と樹脂の軟化点、Tgを制御すれば問題ない。すなわち、軟化点を90℃以上120℃以下に制御し、さらにそれぞれの軟化点の差も光沢性に影響を及ぼすので、両者の軟化点差を20℃以下、のぞましくは10℃以下にするのが最適である。ここでいう軟化点とは、降下式フローテスター（島津製作所）を用い、1cm<sup>3</sup>の試料を昇温速度6℃/minで加熱しながら、プランジャーにより30kg/cm<sup>2</sup>の荷重を与え、直径1mm長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりプランジャー降下量v.s. 温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとすると、h/2に対応する温度（樹脂の半分が流出する温度）をいう。軟化点が90℃未満であるとトナーの保存安定性が悪く、例えば45℃で80RHの保存状態でトナーがブロッキングしてしまう場合がある。軟化点が120℃を越えるとトナーの最低定着温度が上昇してしまい、さらに発色性やOHP透過性もおとり、くすんだ色になる。さらにトナー粒子の作製性も悪化する場合がある。

【0015】非線状ポリエステルと線状ポリエステルのブレンドは、その比率を線状ポリエステルの量で60から99重量%が好ましく、さらに好ましくは70から90重量%である。非線状ポリエステルが40%を越えると最低定着温度が上昇してしまい、さらに発色性やOHP透過性がおとる。非線状ポリエステルが1%を下回ると、十分な耐オフセット性が得られない。

【0016】線状ポリエステルと非線状ポリエステルのガラス転移温度は40℃～80℃に設定するのが都合良く、さらに好ましくは50℃～70℃である。さらに線状ポリエステルと非線状ポリエステルそれぞれのガラス転移温度差もトナー特性に影響を及ぼすので、両者のガラス転移温度差を20℃以下、のぞましくは10℃以下にするのが最適である。ガラス転移温度が40℃を下回るとトナー保存性が悪化してしまう。ガラス転移温度が80℃を越えると最低定着温度が上昇したり、トナー粒子の作製性も悪化する場合がある。

【0017】線状ポリエステル樹脂は、透明性や、保存安定性等の理由よりGPCによる重量分子量が2000～50000であることが好ましく、より好ましくは、8000～20000である。さら、線状ポリエステ

(5)

と非線状ポリエステル酸価と水酸基価の和が  $5\text{ KOHmg/g}$  以上  $100\text{ KOHmg/g}$  以下が好ましく、より好ましくは酸価が  $25\text{ KOHmg/g}$  以下、水酸基価が  $25\text{ KOHmg/g}$  以下のものである。酸価及び水酸基価がそれぞれこの範囲を越えるものは高温高湿度下、低温低湿度下の環境下において、環境の影響を受けやすく、画像の劣化を招きやすい。

【0018】本発明の樹脂には上記ポリエステル樹脂と架橋ポリエステル樹脂に更に他の樹脂を組み合わせても良い。他の樹脂としては、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン・アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ジエン系樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、クマリン樹脂、アミド樹脂、アミドイミド樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂等がある。

【0019】本発明に係わる静電荷電用トナーの結着樹脂としてより好ましいポリエステルの重合単量体としては次のものを挙げることができる。アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン (2. 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (3. 3) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレン (2. 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2. 0) - ポリオキシエチレン (2. 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2. 0) - ポリオキシエチレン (2. 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン等のジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、イソペンチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソペンチレングリコール、水添ビスフェノールA、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチレングリコール、キシリレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビス (β-ヒドロキシエチル) テレフタレート、トリス (β-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、2, 2, 4-トリメチロールペンタン-1, 3-ジオールなどがある。

【0020】一方、酸成分としての具体例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸モノメチルエステル、テトラヒドロテレフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ジフェノール酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、シクロペンタンジカルボン酸、3, 3', 4,

8

4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス (4-カルボキシフェニル) プロパン、トリメリット酸無水物と4, 4-ジアミノフェニルメタンから得られるジイミドカルボン酸、トリス (β-カルボキシエチル) イソシアヌレート、イソシアヌレート環含有ポリイミドカルボン酸、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートの三量体反応物とトリメリット酸無水物から得られるイソシアネート環含有ポリイミドカルボン酸などであり、これらの一種または二種以上が使用される。

【0021】これらのなかで三価以上の多価カルボン酸、多価アルコールなどの架橋成分を用いると定着強度、耐オフセット性などの安定性の点で好ましい架橋ポリエステルを得ることができる。具体的には、無水トリメリット酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸等の三価のカルボン酸、もしくはその誘導体、グリセロール、トリメチロールプロパン等の三価のアルコール等が挙げられる。またドデセニルはく酸等の炭素数2~30の側鎖を有するモノマーを併用すると軟化点を調整することができ、好ましい。

【0022】本発明において使用できる離型剤としては、ASTM D3418-8に準拠して測定されたDSC (示差走査熱量計) 吸熱曲線における吸熱開始温度 (接線離脱温度) が  $40^{\circ}\text{C}$  以上であり、融点が  $120^{\circ}\text{C}$  以下である。吸熱開始温度  $40^{\circ}\text{C}$  を下回ると、トナーの耐ブロッキング性及び保存性が十分でなくなる場合があり好ましくない。またさらに重ね合わせ時の画像の保存性に問題が出る場合もある。融点が  $120^{\circ}\text{C}$  以上であると離形性の効果が十分でない。また、吸熱メインピークである融点が、 $50^{\circ}\text{C}$  ないし  $120^{\circ}\text{C}$  が、より離形材として効果的に定着ローラーとトナー界面との間で働き、これにより定着ローラーにオイルの如き離形材を塗布することなく高温オフセットを防止することが可能で好ましく、より好ましくは  $60^{\circ}\text{C}$  以上  $90^{\circ}\text{C}$  以下が好ましい。更に、DSC曲線の吸熱開始温度が  $40^{\circ}\text{C}$  以上の低軟化点物質がいっそう好ましい。図1に離型剤のDSC曲線の模式図を示す。

【0023】本発明において使用できる離型剤は、具体例としては以下が挙げられる。ロウ類及びワックス類としては、カルナバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス、オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス、及びおよびパラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス等が挙げられる。またこれら天然ワックスの外に、フィッシャー・トロブシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス、12-ヒドロキステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド、エステル、ケトン、エーテル等の合成ワ

9

ックスも使用できる。さらに他の離形剤としては、ポリ  
n-ステアリルメタクリレート、ポリn-ラウリルメタ  
クリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは  
共重合体（例えば、n-ステアリルアクリレート-エチ  
ルメタクリレートの共重合体等）等、側鎖に長いアルキ  
ル基を有する結晶性高分子が挙げられるが、より好まし  
いのはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワッ  
クス等の石油ワックスあるいは合成ワックスである。

【0024】本発明においては、上で例示されているよ  
うな離型剤の中から、DSCによる吸熱開始温度が40  
℃以上であり、融点が120℃以下の離型剤を使用する  
ことが必要である。さらにまた、本発明において使用す  
る離型剤は、なるべくトナー表面に露出しないように、  
離型剤中に室温付近に融点を持つような低分子量成分を  
有さないことが望ましい。

【0025】記録材にトランスペアレンシーフィルムを  
用いた際の、定着後の画像の透過性が若干落ちてしまう  
といった課題に対しては、トナー内の離型剤の分散単位  
に依存することが確認された。すなわちトナー内での離  
型剤の分散単位を透過性に影響が出にくい単位までに分  
散すれば離型剤の結晶化度の大きさにかかわらず問題が  
なくなる。具体的には、トナー中の平均の分散径が、3  
ミクロン以下、より好ましくは1ミクロン以下にすれば  
良い。この為には、トナー作製時に用いる、離型剤があ  
らかじめ、平均径が3ミクロン以下、より好ましくは1  
ミクロン以下に微細化された離形剤を用いることが必要  
である。離型剤の平均径が3ミクロンを越えると、トラ  
ンスペアレンシーフィルムを用いた際の、定着後の画像  
の透過性が落ちてしまう。

【0026】離型剤の平均粒径は以下のようにして測定  
することができる。トナーをエポキシ等の結着樹脂で固  
化し、マイクロトームにて1000オングストローム程度  
の厚さにスライスし、透過光顕微鏡で観察することで相  
分離した離型剤の粒を見ることができる。本発明では、  
粒の切片箇所による誤差を最小とするために、10点を  
測定し大きい5点の平均をもって平均粒径とした。

【0027】離形剤の微細化には、例えば、1995年  
3月高分子学会発行の反応工学研究界レポート1『乳  
化・分散技術と高分子微粒子の粒子径制御 第三章』に  
記載の、乳化・分散機器等を用いた従来公知のいずれか  
の方法で微粒子化してもよい。またトナー作製時に用い  
る溶剤と相溶し、かつ室温では離形剤を溶解させない適  
当な溶剤を用い、上記溶剤に離形剤を添加し加熱溶解さ  
せた後、室温まで徐々に冷却し、離形剤の微細粒子を析  
出させる方法（溶解析出法）や、ヘリウムなどの不活性  
ガス中で離形剤を加熱蒸発させ気相中で粒子を作製した  
後、この粒子を冷却したフィルム等に付着回収した後  
に、溶剤に分散させる方法（気相蒸発法）を該、メディ  
ア等を用いた機械的粉砕法と組み合わせるとさらに効果的  
である。

(6)

10

【0028】発明において、前述の熱可塑性結着樹脂中  
に分散させる着色剤としては、公知の有機、もしくは、  
無機の顔料や染料、油溶性染料を使用することができる。  
例えばC. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメント  
レッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメント  
イエロー17、C. I. ピグメントイエロー97、C. I. ピグメント  
イエロー12、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメント  
イエロー185、C. I. ピグメントブルー15:1、C. I. ピグメント  
ブルー15:3、ランプブラック（C. I. No. 77266）、ローズベ  
ンガル（C. I. No. 45432）、カーボンブラッ  
ク、ニグロシン染料（C. I. No. 50415B）、  
金属錯塩染料、金属錯塩染料の誘導体これらの混合物等  
を挙げることができる。更にはシリカ、酸化アルミニウ  
ム、マグネタイトや各種フェライト類、酸化第二銅、酸  
化ニッケル、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタ  
ン、および酸化マグネシウムなどの種々の金属酸化物お  
よびこれらの適宜の混合物などが挙げられる。これらの  
着色剤は、充分な濃度の可視像が形成されるに十分な割  
合で含有されることが必要であり、トナー粒径や現像量  
に依存するが、一般にトナー100重量部に対して1~  
100重量部程度の割合が適切である。

【0029】本発明においては、必要によりトナーに帯  
電制御剤を加えても良い。使用できる帯電制御剤として  
は、粉体トナーにおいて使用されている、安息香酸の金  
属塩、サリチル酸の金属塩、アルキルサリチル酸の金属  
塩、カテコールの金属塩、含金属ビスアゾ染料、テトラ  
フェニルボレート誘導体、第四級アンモニウム塩、アル  
キルピリジニウム塩からなる群より選ばれる化合物、さ  
らにこれらの適宜組合たものが好ましく使用できる。ト  
ナーに対するこれら帯電制御剤の添加量は、一般に0.  
1重量%~10重量%より好ましくは、0.5~8重量  
%の範囲である。0.1重量%を下回ると帯電制御効果  
が不十分であり、また10重量%を越えると、トナー抵  
抗の過度の低下を引き起こし使いにくくなるからであ  
る。

【0030】さらに、上記帯電制御剤と共に、金属石  
鹸、無機または有機金属塩を併用することができる。そ  
のような金属石鹸としては、トリステアリン酸アルミニ  
ウム、ジステアリン酸アルミニウム、バリウム、カルシ  
ウム、鉛及び亜鉛のステアリン酸塩、またはコバルト、  
マンガン、鉛及び亜鉛のリノレン酸塩、アルミニウム、  
カルシウム、コバルトのオクタン酸塩、カルシウムとコ  
バルトのオレイン酸塩、パルミチン酸亜鉛、カルシウ  
ム、コバルト、マンガン、鉛及び亜鉛のナフテン酸塩、  
カルシウム、コバルト、マンガン鉛及び亜鉛のレジン酸  
塩等を用いることができる。また、無機及び有機金属塩  
としては、例えば金属塩中のカチオン性成分は、周期律  
表の第1族、第2族、および第13族の金属からなる群



11

より選ばれ、該酸のアニオン性の成分はハロゲン、カーボネート、アセテート、サルフェート、ボレート、ニトレート、およびフォスフェートからなる群より選ばれる塩である。これら帯電制御あるいはクリーニング助剤は、一般に、トナーあたり0.1重量%~10重量%より好ましくは、0.1~5重量%の範囲である。0.1重量%を下回ると所望する効果が不十分であり、また10重量%を越えると、トナー粉体流動性の低下等を引き起こし使いにくくなるからである。

【0031】次に、本発明におけるトナーの作製方法を述べる。まず、本発明において結着樹脂、着色剤及び離型剤を有機溶剤に溶解ないし分散させる工程について説明する。本発明において、結着樹脂、着色剤、及び離型剤、さらに必要に応じて用いるその他の添加剤は、結着樹脂が溶解可能な溶媒中に、溶解ないし分散される。使用できる溶剤は、結着樹脂の構成成分にも依存するが、一般に、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エタノール、ブタノール、ベンジルアルコール、テトラヒドロフラン等のアルコールまたはエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン等のケトン類が挙げられる。これらの溶媒は、主に結着樹脂を溶解させる必要があるが、着色剤、離型剤及びその他の添加剤は溶解してもしなくてもよい。油相に用いるトナー成分と溶剤の重量比は、10/90から80/30が造粒のし易さあるいは最終的なトナー収率の点で好ましい。

【0032】次にこれら油相を、水相で所定の粒径になるように造粒する工程について説明する。水相の主要媒体は水である。必要に応じて以下の親水性コロイドを形成する、無機及び有機の分散安定剤を添加してもよい。無機の分散安定剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、珪酸、ケイソウ土、粘土などがある。これらの無機の分散安定剤の粒子径は1から2ミクロン以下好ましくは0.1ミクロン以下が良く、ボールミル、ザンドミル、アトライター等の湿式分散器により所望の粒径まで粉砕した後使用するのが望ましい。これら無機の分散安定剤の粒子径が2ミクロンを越えると、造粒したトナーの粒度分布が広くなりトナーとして使用できなくなる。

【0033】これら無機の分散安定剤と併用して用いても良い有機の分散安定剤としては、具体的には、ゼラチン、ゼラチン誘導体（例えばアセチル化ゼラチン、フタル化ゼラチン、コハク化ゼラチン等）、アルブミン、カゼイン等の蛋白質類、コロジオン、アラビアゴム、寒天、アルギン酸、セルロース誘導体（例えばカルボキシメチルセルロースのアルキルエステル、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等、合成高分子（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩、ポリマレイン酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩）等があげられる。これらの有機分散安定剤は、単独で用いてもまた二種類以上を混合して用いても良い。分散安定剤は、水相の主要媒体に対して0.001重量部以上5重量部以下の範囲で用いるのが好ましい。

(7)

12

【0034】水相には分散安定補助剤を併用して用いてもよい。分散安定補助剤には各種界面活性剤が用いられる。界面活性剤としては、イオン性、非イオン性の界面活性剤類がある。具体的には、アニオン界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸等が使用できる。カチオン界面活性剤としては、第一級ないし第三級のアミン塩、第四級アンモニウム塩等が使用できる。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド等が使用できる。これらの分散安定補助剤は、単独で用いてもまた二種類以上を混合して用いても良い。分散安定補助剤は、水相の主要媒体に対して0.001重量部以上5重量部以下の範囲で用いるのが好ましい。

【0035】油相と水相の混合割合は、最終的なトナーの粒径や、製造装置によっても異なるが、通常重量比で、10/90から90/10が好ましい。水相中での油相の造粒は、高速剪断下で行うのが好ましい。とくにトナーの粒径を5~9ミクロンの範囲にしようとする場合は、使用する高速剪断機構を備えた分散機の選定に注意を払う必要がある。中でも各種ホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル、ウルトララックス、クレアミル等の高速羽根回転型や強制間隔通過型の乳化機が使いやすい。

【0036】造粒する工程中で同時に、あるいは造粒工程後、溶剤を取り除く。溶剤の除去は、常温で行っても良く、あるいは減圧で行っても良い。常温で行う場合には、溶剤の沸点より低く、かつ樹脂のT<sub>g</sub>を考慮した温度をかける必要がある。樹脂のT<sub>g</sub>を大きく越えると望ましくないトナー合一が起こることがある。通常40℃近傍で3~24時間攪拌するのが都合良い。減圧する際は20~150mmHgで行うのが都合よい。

【0037】得られたトナーは、溶剤除去後に、塩酸、硝酸、蟻酸、酢酸等の、無機分散安定剤を水溶化する酸類で洗浄し、トナー表面に残存する無機分散安定剤を除



13

去することが好ましい。その理由は、無機分散安定剤や前述した有機の分散安定剤がトナー表面に残留したトナーは、残留付着物の持つ吸湿性のために、トナーとしての帯電性の湿度依存性が悪化してしまうからである。できる限りこうした分散安定剤を取り除きトナーの帯電性や粉体流動性に対する影響を極力少なくする必要がある。場合により、例えば無機分散剤が酸性物質の場合には、洗浄はアルカリ水で行われる。

【0038】上記酸で洗浄したトナーは、必要により水酸化ナトリウム等のアルカリ水で再度洗浄してもよい。これにより、酸性雰囲気下に置かれることで不溶化したトナー表面の一部のイオン性物質が、再度、可溶化除去され帯電性や粉体流動性に好都合となる。また、アルカリ水で処理した場合は、酸で再洗浄することが好ましい。さらにまた、こうした酸やアルカリ水での洗浄は、トナー表面に遊離し付着した離型剤を洗浄除去する効果を有する。洗浄時のpH、洗浄の回数、洗浄時の温度等の条件の外、攪拌機や超音波分散装置等の選択を適切に行うことにより、さらに洗浄が効果的に実施される。その後必要に応じてろ過、デカンテーション、遠心分離等のごとき工程を実施し乾燥後、本発明のトナー粒子を得る。

【0039】このようにして得られたトナー粒子における離型剤の分散状態を図2に示す。図2に示したごとく、水という極性の大きな分散媒中で単量体組成物あるいはトナー組成物の油滴を形成をせしめることにより、油滴中に含まれる極性基を有する成分を水相との界面である表相部に存在し易くさせ、非極性の成分を表層部に存在しにくくするといった、いわゆる疑似カプセル構造を取りやすいことが分かった。図2はトナー表面の離型剤粒子とトナー内部の離型剤粒子の存在状態を模式的に表したものである。本発明の方法で製造されるトナーの表面には1.0重量%以上で、10.0重量%以下の離型剤が存在することが確認され、熔融混練法に比較して表面の離型剤が少ないことが分かった。また、トナー粒子中に分散する離型剤粒子の分散径( $d_1$ )は0.1ないし2 $\mu\text{m}$ の範囲であった。なお、トナー表面に存在する離型剤の重量比は、X線光電子分光装置により求めた、離型剤に属する炭素の原子数の比率(atomic%)と、離型剤の炭素原子1個あたりの繰り返し単位分子量から、重量比に換算した値である。また、トナー表面とは、トナーの一番外側から0.1 $\mu\text{m}$ までを意味している( $d_2$ )。一方、油相を水性媒体中で造粒する方法を採用する場合において、結着樹脂として線状樹脂だけを用いると、離型剤の大部分がトナーの内部に存在するため、定着の際の加熱で、この熔融した離型剤が、トナーの表面にしみだしてゆく過程で、結着樹脂中のある程度熔融しはじめた高分子量成分のほつれかかった状態の鎖中に離型剤が入り込み、定着温度領域では、線状樹脂の可塑化の現象が発生してしまう。さらに高温領域

(8)

14

になるとこの現象が促進され、分子は切れやすくなり、やがてオフセットが発生してしまう。こうした可塑化の現象は、離型剤がトナー表面に高い濃度で遍在している混練/粉碎型のトナーに比べて顕著である。本発明においては、架橋成分はこうした樹脂全体の粘度の低下を抑え、熔融トナー層の凝集力を確保することにより、分子の切断を防止しひいてはオフセットを発生を防ぐことが可能になった。前述のように、本発明において使用する離型剤は室温付近に融点をもつような低分子量成分を有さないことが望ましいが、このような離型剤を用いると、上記の疑似カプセルが完全なものとなり、ますます上記可塑化現象が促進される結果となる。しかし、本発明においてはこのような低分子量成分が少なく、分子量分布がシャープな離型剤を用いた場合にも凝集力を確保するので好都合である。

【0040】本発明におけるトナー粒子は、好ましくは、トナーに含有する離型剤量が例えば、0.1重量%から40重量%以下の場合は、トナー表面に露出する離型剤の存在割合が1重量%を越えて、10重量%未満の範囲に制御されるものが良好な耐オフセット性を維持し、トナーの現像性や転写性の維持、感光体や帯電付与部材へのフィルミングが防止できて好ましい。トナー表面の離型剤量が1重量%以下になると耐オフセット性が十分に得られなくなる。

【0041】本発明のトナーには、流動性や、現像性の制御のために、公知の外添剤を加えてもよい。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化セリウム等の各種無機酸化微粒子及び必要により疎水化した微粒子、ビニル系重合体、ステアリン酸亜鉛等が使用できる。外添量は添加前のトナーに対して、0.05重量部から5重量部の範囲が好ましい。

【0042】本発明のトナーの形状は、トナー製造条件の違い、特にトナー材料の処方及び造粒後のトナーから溶剤を蒸発させる工程条件等を制御することにより、球形から不定形状まであるいは表面に微小な凹凸、皺、穴、突起を持ったトナー形状も得ることが可能である。具体的には形状係数MLS2で、100~140の範囲で制御可能である。MLS2とは、例えば日立製作所製FE-SEM(S=800)を用い、倍率500倍に拡大したトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェイスを介して例えばニレコ社製画像解析装置(Luzex-III)に導入し解析を行い、下記式より算出して得られた値を形状係数値MLS2として定義する。

$$\text{【数2】 } \text{MLS2} = (\text{トナー粒子の絶対最大長})^2 / (\text{トナー粒子の投影面積}) \times \pi \times 1 / 4 \times 100$$

通常の混練粉碎法で作製したトナーの形状は不定形であり、MLS2は140~160程度である。本発明の製造法で得られたトナーは、公知の乾式静電荷用現像法に制限なく使用できる。例えばカスケード法、磁気ブラシ

15

法、マイクロトニング法などの二成分現像法、導電性一成分現像法、絶縁性一成分現像法などの一成分現像法、さらには非磁性一成分現像法などであるが、前述した、球形のトナー形状に起因するトナー付着力の低さを効果的に用いたユニークなプロセスを設計することも可能である。すなわち複数のトナー像を現像転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合は、従来のモノクロトナーと比較して感光体上のトナー量が増加し、従来の不定形トナーを用いただけでは転写効率を向上させるのは困難である。このためカラーの画像形成では、四色のトナーが均一に転写されにくく、さらに中間体転写を用いる場合には、色ムラやカラーバランスの面で問題が生じ易く、高画質のフルカラー画像を安定に出力することは容易でない。ML S 2が140を越えるあたりからトナーの転写効率の低下が認められ、転写効率を高める為には、ML S 2が100から120程度が望ましい。こうしたトナーの高転写効率特性を利用し、クリーニング部材レスを採用した、小型で簡素なプロセスを設計することも可能である。

【0043】第3図は、本発明の画像形成方法を説明するための図であるが、本発明のトナーを用いる画像形成方法は何らこれに限定されるものではない。感光体1は、a-Se, OPC, a-Si, ZnOの様な光導電絶縁質層を持つ感光ドラムもしくはベルトである。なかでもOPCやa-Si感光体が好ましく用いられる。帯電工程では2に示したようなコロナ帯電器を用い、感光体とは非接触型の方式のほかに、ローラや磁気ブラシを用いた接触型のものも用いられる。現像剤は、5a~5dの現像剤に、フルカラー機であれば、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの現像剤が導入される。現像方式は、磁気ブラシ現像方式であっても非磁性一成分現像方式であってもよい。中間転写体4はパイプ状の導電性心金4bに、電気抵抗値を制御した弾性体層4aを設けている。さらに必要により脱着可能なクリーニング手段7を設ける。中間転写体上のトナー画像は、トナーの摩擦電荷と逆極性のバイアスを6により印可され転写材10の表面に転写される。最後にハロゲンヒータ等の発熱体を内蔵させた加熱ローラ8と押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラ9の間を通過することによってトナー像が定着される。

【0044】第4図は、本発明の画像形成方法において、非磁性一成分現像ユニットを使用する場合の現像ユニットの概略を示す図である。この図において現像ユニットはトナー溜め11、トナーを供給するためのトナー供給ローラ12、シール13、現像ローラ14及びトナーを帯電、薄層化するための規制ブレード15から構成されている。

【0045】(作用) 通常、結着樹脂にワックス等の離型剤を添加して、耐オフセット性を高めようとする、内部凝集力が弱まり、定着時にトナーを溶融させた場

16

合、定着ロールから剥離しにくくなるという現象が生ずる。特に前述のように、油相を水性媒体中で造粒する方法を採用した場合にはトナー粒子の内部により多くの離型剤粒子が存在することになり、これが定着温度において結着樹脂、特に線状樹脂を可塑化して分子を切断させ、オフセットを発生しやすくさせるという問題があった。しかし、本発明においては、線状樹脂に非線状樹脂(架橋樹脂)を添加したことにより、内部凝集力を高めることが可能となり、定着ロールからの剥離が良好となった。また非線状樹脂を添加しているため、耐熱ブロッキング性も良好である。また、本発明においては、トナーを作製するプロセスが、あらかじめ油相を形成し、その後水性媒体中で造粒させるという方法を採用しているため、トナー原料を溶融混練後、粉碎するという方法に比較して次のような効果を有する。すなわち、線状樹脂に非線状樹脂を添加することにより、上記のように内部凝集力を高めることができるが、線状樹脂と非線状樹脂の混合物は熱溶融が困難であり、溶融混練の条件によっては異常が生ずることがある。例えば、溶融混練時線状樹脂の分子が切断し結着樹脂が低分子量になり、その結果、トナー特性に悪影響を与える。これに対し、本発明のトナー作製法においては厳しい加熱条件が加えられないため、トナー造粒後においても分子量分布の変化は観察されない。さらに、テフロンロールのようなハードロールの場合においてオイルレス定着性を保証しようという要請に対して、トナー中に低融点ワックスを大量に添加しても、結着樹脂の粘弾性、凝集力に悪影響を及ぼすことがないため、定着システムにオイルを供給する必要がない、小型で安価なカラー複写機、プリンターを設計することができる。

【0046】また、本発明の製法によるトナーは、離型剤が過度に表面に現れることがなく、1.0重量%~10.0重量%という適切な範囲に調節することが可能であるので、良好なオフセット性を維持しつつ、フィルミングの防止を図ることもできる。本発明のトナーの製法は、従来の混練粉碎法では使用が困難であった低融点の離型剤を、従来の重合法では結着樹脂として使用が困難であったポリエステル樹脂中に分散することができ、かつトナーの形状を制御することが可能であるため、粉体特性が良好で、転写効率の高いトナーが設計可能となる。本発明のトナー製法は、微粒子化した離型剤を使用するためトナー内の離型剤の分散単位を微分散化出来る。このためカラーの画像品位が高く、取り分けOHP透過画像の良好なトナーを提供できる。

【0047】

【実施例】以下に実施例および比較例をもって説明する。ただし下記の実施例および比較例によって本発明が限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、「部」は「重量部」を意味する。

【現像剤の評価方法】

(9)

10

20

30

40

50

(10)

17

(1) トナー現像性及び定着性評価

画像出力評価装置は、Aカラー635（富士ゼロックス社）製を改造した装置を用いた。図1に画像出力評価装

感光体： OPC（φ84）  
 ROS： LED（400dpi）  
 プロセス速度： 160mm/s  
 潜像電位： 背景部=-550V、画像部=-150V  
 現像ロール（第1～第4現像器共通）：

マグネット固定、スリーブ回転、マグネット磁束密度=500G（スリーブ上）、スリーブ径=φ25、スリーブ回転速度=300mm/s

感光体と現像ロール（第1～第4現像器共通）の間隔： 0.5mm

現像剤層厚規制部材と現像ロールとの間隔： 0.5mm

（第1～第4現像器共通）

現像バイアス（第1～第4現像器共通）：

DC成分=-500V、AC成分=1.5kVP-P（8kHz）

転写条件： コロトロン転写（ワイヤ径=85μm）

定着条件： フッソロール、オイル供給無し

評価環境： 常温常湿（23℃、50%RH）及び

高温高湿（28℃、85%RH）

画質評価法： 画像濃度；カラー反射濃度計（Color reflection

densitometer X-RITE 404A）

色調再現性；OHPシートに画像を作像し、以下の波長で各色の透過率を測定した。透過率の測定装置は、分光光度系U-3210（日立製作所製）を用いた。

シアン -----480nm

マゼンタ-----680nm

イエロー-----580nm

定着画像強度評価；普通紙上に作像し、以下の基準で判断した。

良好-----ロール温度180℃

で定着した画像をしごいてトナーの剥離無し

劣る-----画像をしごくときトナーの剥離あり

【0048】(2) 転写効率評価

感光体から中間転写体への転写効率1の測定には、感光体上のトナー像を透明な粘着テープで採取し、その画像をカラー反射濃度計で測定する。次に、再度トナー像を作製し、トナー像を中間転写体へ転写し同様に粘着テープで採取しその画像濃度を測定した。転写効率は以下の如く算出する。

転写効率1 = (中間転写体から採取したトナー画像濃度) / (感光体から採取したトナー画像濃度)

同様に中間転写体から転写材への転写効率は以下のごとく算出される。

転写効率2 = (転写材から採取したトナー画像濃度) / ※

[樹脂作製例1]

樹脂A（線状ポリエステル）の作製 50

18

\* 置の概略を示す。とくにオイルレス定着性の評価に対しては、熱定着ロールにオイルを供給せずに画像評価を行った。具体的な実験条件は以下である。

※（中間転写体から採取したトナー画像濃度）

最終転写効率は以下のように算出される。

最終転写効率 = 転写効率1 × 転写効率2

40 【0049】(3) トナー熱ブロッキング評価

トナー5gを45℃、50%RHのチャンバーに17時間放置した。室温にもどした後、トナー2gを目開き45ミクロンのメッシュに投入し、一定の条件で振動させた。メッシュ上に残ったトナーの重量を測定し、重量比を算出した。この数値をトナー熱ブロッキング指数とした。

【0050】

(11)

19

ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)  
プロパン

1050部

フマル酸

520部

ハイドロキノン (重合禁止剤)

1部

以上の物質を、エステル化触媒 (ジブチルスズオキサイド) と共にガラス製3Lの四つ口フラスコに入れ、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取付け、電熱マントルヒータ中で窒素気流下、前半230℃常圧、後半200℃減圧にて攪拌しつつ反応を進め \*10

\*た。得られた線状ポリエステルは酸価12.6 KOHmg/g、水酸基価8.9 KOHmg/g、ガラス転移温度66℃、GPCによる重量平均分子量20000であった。

【0051】

## [樹脂作製例2]

樹脂B (架橋ポリエステル) の作製

ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)  
プロパン

460部

ポリオキシエチレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)  
プロパン

425部

無水トリメリット酸

48部

ジメチルテレフタル酸

50部

ドデセニル無水琥珀酸

270部

ジブチルスズオキサイド

20

1部

以上の物質を用い、樹脂作製例1と同様の方法で反応を進めた。得られた架橋ポリエステルは酸価10.8 KOHmg/g、水酸基価28.4 KOHmg/g、ガラス転移温度62℃、GPCによる重量平均分子量95000であった。以下同様に、樹脂C (架橋ポリエステル) ※

※と樹脂D (線状ポリエステル) を作成した。樹脂Aないし樹脂Dをまとめて表1に示す。

【0052】

【表1】

原材料モノマー	A	B	C	D
タイプ	線状	架橋	架橋	線状
ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	1050重量部	460重量部	475重量部	1050重量部
ポリオキシエチレン(2,2)-2,2ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン		425重量部	410重量部	
フマル酸	520重量部			
ジメチルテレフタル酸		50重量部	50重量部	580重量部
無水トリメリット酸		48重量部		
ドデセニルコハク酸		270重量部		
グリセリン			62重量部	
ジブチル錫オキサイド(触媒)	0.1重量部	0.1重量部	0.1重量部	0.1重量部
ガラス転移温度(℃)	66	62	68	59
酸価(KOHmg/g)	12.6	10.8	20.3	17.5
水酸基価(KOHmg/g)	8.9	28.4	31.2	26.9
重量平均分子量	20000	95000	12000	58000
軟化点温度(℃)	101	114	110	105

(12)

21

銅フタロシアニン顔料：

(C I ピグメントブルー 15 : 3、シアニンプールー 4933M ; 大日精化社製)

顔料分散剤：ソルスパース 24000、ZENECA 社製

酢酸エチル

22

98部

2部

100部

上記材料組成の分散液に、ガラスビーズを加えサンドミル分散機に装着した。分散容器回りを冷却しながら、高速攪拌モードで3時間分散し、その後酢酸エチルで希釈 \*

\* し顔料濃度 10 重量% の顔料分散液を調整した。

【0054】(B) 微粒子化ワックスの作製

以下の手順で微粒子化ワックスの分散液を調整した。

パラフィンワックス：

15部

(DSC : 55℃、融点 : 85℃、融解潜熱 : 193 mJ/mg)

トルエン

10

85部

上記材料を、攪拌羽根を装着し容器回りに熱媒を循環させる機能を持った分散機に投入した。毎分 83 回転で攪拌しながら徐々に温度を上げてゆき、最後に 100℃ に保ったまま 3 時間攪拌した。次に攪拌を続けながら毎分約 2℃ の割合で室温まで冷却し、微粒子化したワックスを析出させた。レーザ回折/散乱粒度分布測定装置 LA-700 (堀場製作所) を用いてワックスの平均粒度を測定すると約 1.02 μm であった。このワックス分散 \*

※液を高圧乳化機 APV GAULIN HOMOGENIZER 15MR 型を用い、圧力 500 KG/CM<sup>2</sup> で再度分散を行った。同様にワックス粒度を測定したところ 0.81 μm であった。作製した微粒子化ワックスの分散液は、ワックスの重量濃度が 15 重量% になるように酢酸エチルで希釈した。

【0055】(C) 油相の作製

以下の手順でトナー油相を調整した。

ポリエステル樹脂 A :

70部

ポリエステル樹脂 B :

20

30部

顔料分散液 (顔料濃度 10 重量%) :

50部

微粒子化ワックスの分散液 (ワックス濃度 15 重量%) :

33部

酢酸エチル

32部

上記材料組成の油相をポリエステル樹脂が十分に溶解することを確認したのち調製した。上記油相を、ホモミキサー (エースホモジナイザー、日本精機社製) に投入し、毎分 15000 回転で 2 時間攪拌し、均一な油相を \*

★調整した。

【0056】(D) 水相の作製

以下の手順で水相を調整した。

炭酸カルシウム (平均粒径 0.03 ミクロン) :

60部

純水

40部

上記材料をボールミルで 4 日間攪拌した。上述したレーザ回折/散乱粒度分布測定装置 LA-700 (堀場製作所) を用いて炭酸カルシウムの平均粒度を測定すると約 0.08 μm であった。一方、

カルボキシルメチルセルロース (セロゲン BSH ; 第一工業製薬) :

2部

純水 :

98部

を溶解させ同じく水相とした。

◆ トナーを作製するため、以下の材料を使用した。

【0057】(E) トナー製造方法

上記の (C) において作製した油相 :

60部

上記の (D) において作製した炭酸カルシウム分散液 :

10部

上記の (D) において作製したカルボキシルメチルセルロース水溶液 (D) :

30部

上記材料をコロイドミル (日本精機社製) に投入し、ギャップ間隔 1.5 mm、毎分 8000 回転で 2.0 時間乳化を行った。次に上記乳化物を、ロータリーエバポレータに投入、室温 3.0 mmHg の減圧下で 3 時間脱溶媒を行った。その後 1.2 N 塩酸を pH 2 になるまで加え、炭酸カルシウムをトナー表面から除去した。その後、1.0 N の水酸化ナトリウムを pH 10 になるまで加え、さらに超音波洗浄槽中で攪拌機で攪拌しながら 1 時間攪拌を継続した。さらに遠心沈降を行い、その上澄みを 3 回交換して洗浄した後、乾燥してトナーを取り出した。コー

測定したトナーの体積平均粒度は 7.8 μm、粒度分布の指標である GSD (体積平均粒度である、d<sub>84</sub>/d<sub>16</sub> のルートを求めたもの) は 1.22、形状係数 M<sub>L</sub>S<sub>2</sub> は 1.07 であった。さらに、着色剤を C. I. ピグメントイエロー 180、C. I. ピグメントレッド 57、カーボンブラック (#4000、三菱化成社製) に変え、同様の方法でイエロートナー、マゼンタトナー、ブラックトナーを得た。各色トナーの物性を下記表 2 に示す。

【0058】

【表 2】

(13)

23

24

	体積平均径 $\mu\text{m}$	GSD	MLS 2	ワックス分散 径 ( $\mu\text{m}$ )
シアントナー	7. 8	1. 22	107	1. 2
イエロートナー	7. 8	1. 25	108	0. 8
マゼンタトナー	7. 1	1. 29	108	1. 1
ブラックトナー	7. 0	1. 23	107	0. 9

## 【0059】(F) 現像剤の調製と実機での評価

(E) で作製したトナーにシリカ (R 972、日本エアロシル) 0. 5重量%をヘンシェルミキサーを用いて添加した。キャリアコアとしてF 300 (パウダーテック社) にポリメチルメタクリレート (PMMA) を0. 5重量%加え、ニーダーでコートしキャリアを作製した。前記トナーとキャリアを混合し、トナー濃度が8重量%になるように調整し現像剤とした。各色の現像剤は-15から-20  $\mu\text{C/g}$  の帯電量を持っていた。感光体1から中間転写体4への各色の転写効率は98~99%であり、中間転写体4から転写材10への転写効率は98~99%であ \*

\*り、総合的には96~98%の高い転写効率を示した。

得られた画像は高解像度の良好なものであり、オフセット性も無かった。さらに、30000枚連続の複写を行ったが30000枚後の画像は初期と変化のない良好なものであった。さらに高温高湿で画像評価を行ったが、画像乱れはまったくなかった。各色トナーの画像ホットオフセット温度、定着強度、OHP透光率、トナー熱保存性指数を下記表3に示す。

## 【0060】

## 【表3】

	オフセット 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) (判定)	定着画像強度 (しごき法)	OHP 透光性 (%)	熱ブロッキング 指数 (%) (判定)
シアントナー	190 (○)	問題なし	89	5. 3 (○)
イエロートナー	200 (○)	問題なし	90	4. 9 (○)
マゼンタトナー	190 (○)	問題なし	89	3. 1 (○)
ブラックトナー	200 (○)	問題なし	—	3. 9 (○)

## 判断基準

オフセット温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 未満・・・×、150 $^{\circ}\text{C}$ 以上180 $^{\circ}\text{C}$ 未満・・・△  
180 $^{\circ}\text{C}$ 以上・・・○  
熱ブロッキング指数 6%未満・・・○、6%以上10%未満・・・△  
10%以上・・・×

【0061】また定着温度155 $^{\circ}\text{C}$ において、ベタ部画像では入射測定角が60 $^{\circ}$ /60 $^{\circ}$ の条件で、トナー付着量が0. 6~0. 7mg/cmの時の光沢度はどの色も20以上の高光沢を示した。

## 【0062】実施例2~実施例4

実施例1で使用した線状ポリエステル及び架橋ポリエステル、顔料、ワックスに替え、表4に記載の線状ポリエステル及び架橋ポリエステル、顔料、ワックスを使用し、それ以外は実施例1と同様にしてトナーを作製した。さらに実施例1と同様に評価した結果の一覧を表5に示す。

## 【0063】実施例5

実施例1に記載のトナーを図4に記載の非磁性一成分現像ユニットを搭載したレーザープレス4161 (富士ゼロックス社製) 改造機を用いて画質の評価を行った。ハードロールに対し、定着温度155 $^{\circ}\text{C}$ での、ベタ部画像では入射測定角が60 $^{\circ}$ /60 $^{\circ}$ の条件で、トナー付着量が0. 6~0. 7mg/cmの時の光沢度はどの色も20以上の高光沢を示した。またオフセットは210 $^{\circ}\text{C}$  ※

(樹脂E (線状ポリエステル) の作製)

ポリオキシプロピレン (2. 2) -亜、2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)

※以上でも発生しなかった。OHP画像も鮮明で良好であった。

## 【0064】比較例1

実施例1で用いたワックスとしてポリプロピレンワックス (DSC70 $^{\circ}\text{C}$ : 融点140 $^{\circ}\text{C}$ , 融解潜熱: 290mJ/mg) を用いた以外はすべて実施例1と同様にしてトナーを作製した。ワックスの平均粒度を測定すると約2. 7 $\mu\text{m}$ であった。トナーの平均粒度は8. 3 $\mu\text{m}$ , GSDは1. 35であった。画像のホットオフセットは145 $^{\circ}\text{C}$ で発生し、オイルレス定着性は不十分であった。トナー熱保存性指数は8. 4%であった。実施例1と同様に現像剤を調製し実機での評価を行った。OHP画像は、中間調が暗い画像であった。得られた画像は高解像度の良好なものであり、さらに、30000枚連続の複写を行ったが、30000枚後の画像は初期に比べやや低下した。その結果を表5に示す。

## 【0065】比較例2

実施例1で用いたポリエステルの代わりに、以下のポリエステルを用いた。

(14)

25  
 プロパン  
 テレフタル酸  
 ハイドロキノン (重合禁止剤)

以上の物質を、エステル化触媒 (ジブチルスズオキシド) と共にガラス製 3 L の四つ口フラスコに入れ、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取付け、電熱マントルヒータ中で窒素気流下、前半 230℃ 常圧、後半 200℃ 減圧にて攪拌しつつ反応を進めた。得られた線状ポリエステルは酸価 20.6 KOHmg/g、水酸基価 34.9 KOHmg/g、ガラス転移温度 70℃、GPC による重量平均分子量 20000 であった。すべて実施例 1 と同様にしてトナーを作製した。ワックスの平均粒度を測定すると約 2.4 μm であった。トナーの平均粒度は 7.8 μm、GSD は 1.35 であった。画像のホットオフセットは 155℃ で発生し、オイルレス定着性は不十分であった。トナー熱保存 \*

26  
 1250部  
 820部  
 1部

\* 性指数は 19% であった。実施例 1 と同様に現像剤を調製し実機での評価を行った。OHP 画像は、中間調が暗い画像であった。連続評価をすると、1000 枚程度からカブリが発生し、画像品位が悪くなった。その後ますますカブリが悪化し、5000 枚では機械内の汚れがひどかった。さらに高温高湿で画像評価を行ったが、画像乱れはますます悪化した。表 5 に結果を示す。

【0066】比較例 3

線状ポリエステルを用いないほかは実施例と同じにしてトナーを作製した。その結果を表 5 に示す。

【0067】

【表 4】

	樹脂		顔料	ワックス			
	線状	架橋		材料	融点	DSC 吸熱 開始温度	粒径
実施例 2	A	B	C.I. ピグメント ブルー 15:3	パラフィン	75℃	55℃	0.8 μm
実施例 3	D	C	C.I. ピグメント レッド 57	マイクロ クリスタリン	101℃	61℃	1.1 μm
実施例 4	D	C	C.I. ピグメント イエロー 180	無水マレイン 酸変成ポリ エチレン	105℃	60℃	1.3 μm
比較例 1	A	B	C.I. ピグメント ブルー 15:3	ポリプロピ レン	140℃	38℃	2.7 μm
比較例 2	E	なし	C.I. ピグメント ブルー 15:3	パラフィン	75℃	55℃	2.4 μm
比較例 3	なし	B	C.I. ピグメント ブルー 15:3	パラフィン	85℃	60℃	3.5 μm

【0068】

【表 5】



(15)

27

28

	トナー物性			オフ セット 温度 (判定)	定着画 像強度 (しご き法)	OHP透 光性	熱保存 性指数 (判定)	30000 枚後の 画像	高温高 湿下の 画像
	体積平均 径( $\mu\text{m}$ )	MLS2	ワックス分 粒径 ( $\mu\text{m}$ )						
実施例2	7.8	105	0.8	190°C (○)	問題 無し	90%	4.9% (○)	良好	良好
実施例3	8.2	106	0.9	195°C (○)	問題 無し	88%	3.9% (○)	良好	良好
実施例4	7.6	109	0.9	195°C (○)	問題 無し	89%	3.0% (○)	良好	良好
比較例1	8.3	105	4.1	145°C (×)	問題 無し	77%	8.4% (△)	やや低 下	良好
比較例2	7.8	152	2.3	155°C (×)	問題 無し	79%	19% (×)	劣悪	劣悪
比較例3	7.1	153	2.5	190°C (○)	問題 無し	51%	5.2% (○)	良好	やや悪 い

判断基準:  
 オフセット温度 150°C未満...×、150°C以上、180°C未満...△、180°C以上...○  
 熱ブロッキング指数 6%未満...○、6%以上、10%未満...△、10%以上...×

【0069】

【発明の効果】以上述べてきたように本発明のトナーは、オイルレス定着性が十分であり、トナーの融着やフィルミングが発生しにくい。また感光体や中間転写体からトナー粒子を高転写率で転写でき、鮮明なフルカラー画像を得る事ができる。また透明性にすぐれたカラーOHP画像を得る場合にも好適なものがある。

【0070】

【図面の簡単な説明】

【図1】離型剤のDSC曲線に関する説明図である。

【図2】トナー粒子の断面を模式的に示した図である。

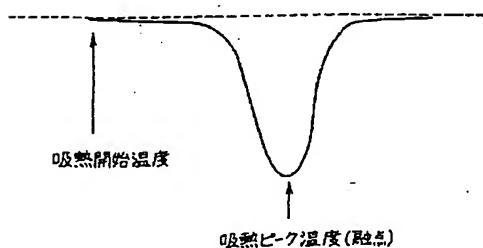
【図3】本発明の画像形成方法を説明するための図である。

【図4】非磁性一成分現像ユニットを使用する画像形成方法を説明するための図である。

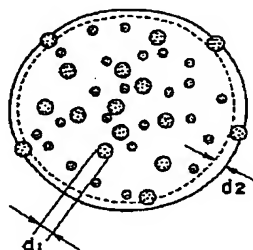
【符号の説明】

- 20 1・・・感光体（静電潜像担持体）  
 2・・・帯電器  
 3・・・露光装置  
 4・・・中間転写体  
 5・・・四色現像器（5a、5b、5c、5d）  
 6・・・転写帯電器  
 7・・・クリーナ  
 8・・・熱定着ロール  
 9・・・押圧ロール  
 10・・・転写材  
 30 11・・・トナー溜め  
 12・・・トナー供給ロール  
 13・・・シール材  
 14・・・現像ロール  
 15・・・規制ブレード

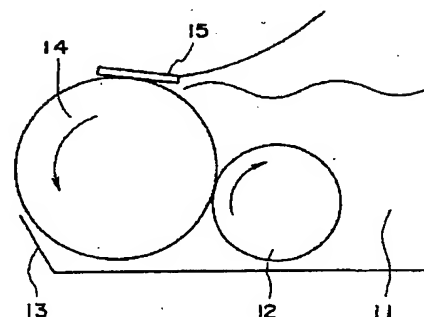
【図1】



【図2】



【図4】



(16)

【図3】

